

УДК 665.642.3

АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ В РЕАКЦИИ КРЕКИНГА *n*-АЛКАНОВ В ТРЕХФАЗНОМ РЕАКТОРЕ

© 2019 г. К. И. Дементьев^{1, *}, Т. А. Паланкоев¹, Д. С. Абрамова^{1, 2}, П. С. Кузнецов¹,
А. В. Золотухина^{1, 2}, А. Л. Максимов^{1, 2}, С. Н. Хаджиев¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: kdementev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 10.12.2018 г.

После доработки 01.02.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Оценена каталитическая активность цеолитов трех типов – Y, ZSM-5 и Beta – в реакции крекинга *n*-алканов C₂₀–C₃₅ в трехфазном реакторе в следующих условиях: температура 300–380°C, давление водорода 7 атм, содержание катализатора 1 мас. %. Показано, что активность цеолит Beta в реакциях крекинга в разы превышает показатели цеолитов других типов, что связано, вероятно, с большим объемом мезопор в его структуре.

Ключевые слова: каталитический крекинг, парафины, сларри-реактор, цеолиты, катализ в дисперсной фазе

DOI: 10.1134/S0028242119070086

Одна из особенностей развития современных процессов глубокой переработки нефти (гидрокрекинга, каталитического крекинга) – утяжеление сырья процесса. Данная тенденция связана как с увеличением доли тяжелых нефтей в структуре нефтедобычи, так и с необходимостью увеличения глубины переработки нефти за счет более эффективной конверсии нефтяных остатков. Однако переработка остаточного сырья с использованием традиционных цеолитных катализаторов связана с рядом серьезных проблем: низкая селективность по целевым продуктам, повышенное коксообразование, быстрая дезактивация катализатора вследствие закупорки пор. Основной причиной описанных проблем является затрудненная диффузия крупных молекул сырья в узких порах цеолитов. Таким образом, актуально создание новых каталитических систем, свободных от диффузионных ограничений [1].

Традиционным подходом в данном случае является модификация структуры цеолитных катализаторов с увеличением доли мезо- и макропор. Можно выделить два направления в этой области: разработка новых методик синтеза цеолита и пост-модификация готовых цеолитов. В рамках первого направления при синтезе цеолита вводят различные органические темплаты (гидроксид тетрапропиламмония, блоксополимеры оксидов пропилена и этилена и др.), позволяющие создавать мезопористые и иерархические структуры

при последующей кристаллизации [2, 3]. Модификация готовых цеолитов подразумевает частичное разрушение кристаллической решетки при воздействии водяного пара и повышенных температур [4], десиликатизацию/деалюминирование [5, 6] или в процессе перекристаллизации цеолита [7]. Отдельно можно выделить метод, подразумевающий создание цеолитных структур типа ядро–оболочка, где ядро стандартного цеолита окружено оболочкой с мезопорами [8]. Такая комбинация микро- и мезопор способна обеспечить высокую эффективность диффузии и рациональное распределение силы кислотных центров [9]. Создание мезо- и макропористой поверхности у цеолитов позволяет достичь повышенной конверсии сырья в процессе каталитического крекинга и гидрокрекинга, высокой селективности по олефинам C₂–C₄ и устойчивости к дезактивации.

Повышенная устойчивость цеолитных катализаторов к дезактивации в результате коксообразования наблюдается при проведении реакции в трехфазной системе, когда дисперсионная среда находится в сверхкритических условиях. При давлении выше 40 атм и температуре в диапазоне 400–500°C углеводороды (УВ) выполняют роль растворителя кокса, удаляя его с поверхности катализатора [10, 11]. При этом, однако, большую роль играет размер пор используемого катализатора: так, узкопористый цеолит ZSM-5 обладает

меньшей активностью чем катализаторы с большим размером пор, например цеолиты γ , β [12] или катализаторы типа ядро–оболочка [11]. Ярко выражен также эффект размера кристалла – активность катализатора в гидрокрекинге додекана возрастает на 30% с уменьшением размера кристаллов цеолита со 100 до 20–40 нм [13].

Перспективным подходом, позволяющим увеличить как активность катализатора, так и его устойчивость к дезактивации, является наногетерогенный катализ, заключающийся в уменьшении размера частиц катализатора вплоть до нескольких нанометров [14]. Столь малые частицы могут быть сформированы *in situ* из прекурсора, диспергированного в инертной среде либо непосредственно в сырье процесса; реакция при этом проводится в трехфазной системе. Применение данного подхода к реакции гидроконверсии нефтяных остатков позволяет увеличить степень превращения исходного сырья вплоть до 90–95%, причем гидроконверсия протекает в мягких условиях, а нанокатализатор в этих условиях может работать без изменения активности в течение многих месяцев [15]. Перспективность подхода показана также для реакций гидрирования полициклических ароматических соединений [16], синтеза олефинов из диметилового эфира [17] и синтеза Фишера–Тропша [18].

Применение концепции наногетерогенного катализа может быть перспективно также для реакции каталитического крекинга, направленной на получение легких УВ. При этом по сравнению с традиционным газофазным процессом решается проблема подвода тепла и быстрой дезактивации катализатора вследствие отложения кокса. Основная проблема – сложность формирования активных кислотных твердых контактов в жидкой дисперсионной среде. В качестве первого этапа решения этой проблемы в настоящей работе проводится изучение активности измельченных цеолитных катализаторов различной структуры в крекинге модельной углеводородной смеси при низком давлении и температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. В качестве основы для катализаторов крекинга были использованы стандартные порошки цеолитов марок CBV 780 (H- γ), CBV 8014 (NH₄-ZSM-5) и CP811E-75 (H-Beta) производства компании Zeolyst. Перед дальнейшим использованием все образцы подвергались прокалке при 550°C в токе воздуха в течение 5 ч с последующим измельчением на шаровой мельнице до размера частиц не более 1.0–1.5 мкм. Контроль размера осуществляли с помощью оптической микроскопии при увеличении 40×.

Исследование катализаторов. Фазовый состав образцов цеолитов определяли с помощью рентгеновского спектрометра Rigaku Rotaflex RU-200 с вращающимся медным анодом (излучение CuK_α с Ni-фильтром) в режиме 50 кВ/160 мА. Спектры записывали с помощью горизонтального широкоугольного гониометра по геометрии Брегга–Бретано в режиме сканирования θ – 2θ .

Элементный состав определяли с помощью рентгено-флуоресцентного спектрометра ARL PERFORM'X 2500 (Thermo Fischer Scientific), оборудованном рентгеновской трубкой 2500 W.

Текстурные характеристики цеолитов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью прибора Micromeritics ASAP 2020. Свойства образцов рассчитывали с помощью стандартного программного обеспечения. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении азота $P/P_0 = 0.17$. Объем пор рассчитывался по модели Barrett–Joyner–Halenda (BJH) при относительном парциальном давлении азота $P/P_0 = 0.95$. Объем микропор определялся по методу t-plot.

Характеристика кислотности образцов проводилась методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH₃) с использованием анализатора хемосорбции УСГА-101 (“УНИСИТ”, Россия). Спектры десорбции аммиака снимались в диапазоне температур 60–750°C при нагреве со скоростью 8°C/мин до 750°C в потоке гелия (30 мл/мин). Выделяющийся аммиак регистрировался детектором по теплопроводности. Расчет количества десорбированного аммиака производился с учетом предварительной калибровки прибора УСГА-101.

Каталитические эксперименты

Для исследования активности катализаторов использовали установку с реактором автоклавного типа, проточную по газу и снабженную механической мешалкой (рис. 1). В реактор загружали 0.7–0.8 г катализатора, после чего заливали 100 мл парафина П-2 (ГОСТ 23683-89) при температуре 110°C, таким образом содержание катализатора в дисперсионной среде для всех экспериментов составляет 1%. Парафин содержал свыше 98% алканов C₂₀–C₃₅ нормального строения; его молекулярно-массовое распределение приведено на рис. 2. Далее реактор герметизировали, включили перемешивание, ток водорода и начинали нагрев до температуры реакции. После окончания эксперимента реактор охлаждали, вскрывали и выгружали остаточный продукт.

Условия в процессе крекинга подобраны таким образом, чтобы углеводороды <C₂₀ в условиях реакции находились преимущественно в паро-

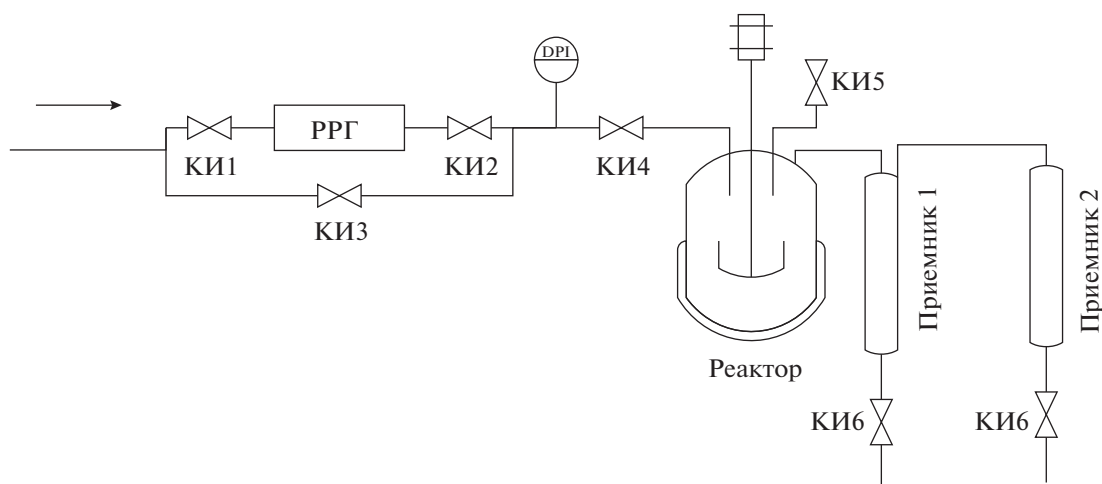


Рис. 1. Принципиальная схема установки исследования активности катализаторов крекинга.

вой фазе, а более тяжелые – преимущественно в жидкой.

Условия экспериментов:

- начальный объем суспензии катализатора – 100 мл (~75–79 г парафина).
- давление водорода 7 атм;
- расход водорода 9 л/ч;
- температура 300–380°C.

Температура крекинга поднимается ступенчато (300, 350, 380°C) с выдержкой 1 ч при каждой температуре. После истечения времени выдержки производится отбор газового и жидкого продукта с последующим подъемом температуры со скоростью 2–3°C/мин. Приемник 1 выполнен обогреваемым (60°C) для сбора тяжелых высокозастигивающих продуктов; приемник 2 охлаждается с помощью криотермостата до –20°C; для более полной конденсации легких продуктов этот приемник заполнен ректификационной насадкой.

Для оценки протекающего при температуре реакции термического крекинга парафина проводили серию экспериментов в отсутствие катализатора. Активность цеолитов при заданной температуре T в крекинге рассчитывали с учетом образования продуктов в термическом крекинге по формуле:

$$TOF^T = \frac{G_{\text{cat}}^T - G_t^T}{m_{\text{cat}}},$$

где TOF^T – удельная активность цеолита, г/(г ч);

G_{cat}^T – суммарный выход газа крекинга и жидкого продукта в эксперименте с катализатором, г;

G_t^T – суммарный выход газа крекинга и жидкого продукта в эксперименте без катализатора, г;
 m_{cat} – масса загруженного катализатора.

Анализ газового продукта осуществлялся на хроматографе “Кристаллюкс-4000М” с детектором ПИД/ДТП по двухколоночной схеме. Неуглеводородные газы, водород и метан разделяли на насадочной колонке с молекулярным ситом типа СаХ (3 м × 3 мм), углеводороды C_1 – C_6 определяли на капиллярной колонке HP-Plot Al_2O_3/Na_2SO_4 (Agilent, 50 м, 0.32 мм). Анализ жидкого продукта проводился на хроматографе “Кристаллюкс-4000М”, оснащенный капиллярной колонкой длиной 25 м с фазой типа OV-101.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение катализаторов

Все исследуемые образцы цеолитов после прокалики и измельчения соответствуют своим структурным типам (рис. 3), причем степень кристал-

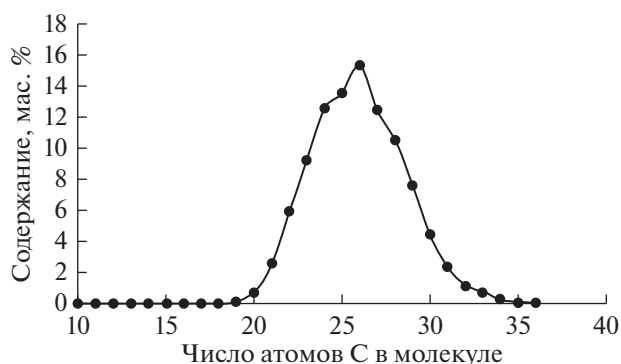


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение для парафина П-2.

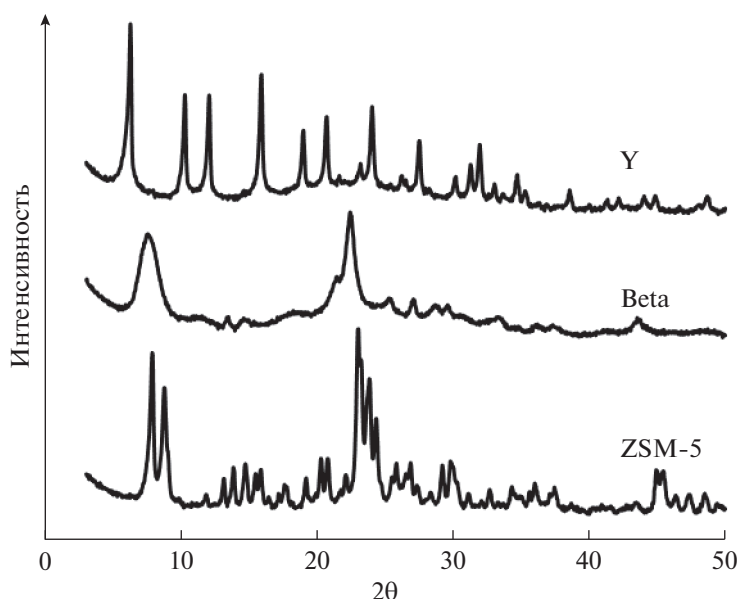


Рис. 3. РФА-спектры катализаторов.

личности образцов во всех случаях составляет не менее 90%. Элементный состав образцов также соответствуют заявленному: содержание натрия во всех случаях составляет менее 0.1%, а массовое соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ находится в пределах 41–54. По данным низкотемпературной адсорбции азота наиболее развитой поверхностью обладает цеолит Y – удельная площадь поверхности составляет $631 \text{ м}^2/\text{г}$. Цеолит Beta примечателен наиболее высокой долей мезопор, на которые приходится 74% общего объема пор. Наименьшую поверхность из всех образцов имеет цеолит ZSM-5 ($406 \text{ м}^2/\text{г}$), который также имеет наименьший объем пор – $0.23 \text{ см}^3/\text{г}$. Полученные данные согласуются с размером входных окон каналов соответствующих цеолитов.

Кривые ТПД аммиака исследуемых образцов приведены на рис. 4. Вид кривых типичен для цеолитов. Заметно выделяются области с максимумами десорбции при температурах 200 и 380°C , соответствующие слабым кислотным центрам и центрам средней силы. Для всех образцов положение максимума совпадает, за исключением цеолита ZSM-5, второй максимум десорбции ко-

торого сдвинут в область высокой кислотности. Также присутствует область с максимумом десорбции при 600°C , относимая к сильным кислотным центрам.

Наибольшим количеством кислотных центров обладает цеолит ZSM-5, для которого значение кислотности составляет $535 \text{ мкмоль NH}_3/\text{г}$. Кислотность цеолита Beta близка к этому значению и составляет $476 \text{ мкмоль NH}_3/\text{г}$. Цеолит Y обладает существенно меньшей кислотностью ($154 \text{ мкмоль NH}_3/\text{г}$), что типично для высокомолекулярных цеолитов этого типа.

Изучение каталитической активности цеолитов

В отсутствие катализатора крекинг парафина П-2 со сколь-нибудь заметной скоростью протекает только при температуре выше $370\text{--}380^\circ\text{C}$. Выход продуктов крекинга ($<C_{20}$) при 380°C составляет 0.82%; при 420°C – 18.9% в час; при температурах 300 и 350°C жидкие продукты практически отсутствуют, а в газе наблюдаются следы углеводородов $C_1\text{--}C_7$.

Таблица 1. Текстульные характеристики и элементный состав катализаторов

Цеолит	Содержание Na, мас. %	Отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, г/г	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{total} , $\text{см}^3/\text{г}$	V_{micro} , $\text{см}^3/\text{г}$
ZSM-5	0.07	43.4	406	0.23	0.10
Beta	0.09	41.5	579	0.62	0.16
Y	0.05	53.7	631	0.38	0.18

$S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная площадь поверхности, V_{total} – общий удельный объем пор, V_{micro} – удельный объем микропор.

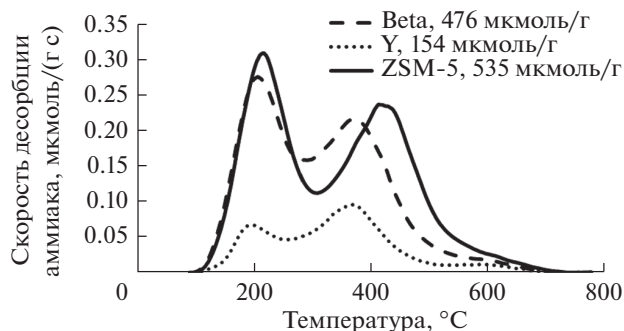


Рис. 4. Кривые ТПД аммиака цеолитов.

В присутствии катализатора реакции крекинга ускоряются. На рис. 5 приведена активность различных катализаторов в процессе крекинга парафина при различных температурах (масштаб оси Y логарифмический). Наибольшую активность в крекинге проявляет цеолит Beta — его активность уже при 300°C составляет 7.9 г/(г ч). Активность цеолита ZSM-5 более, чем на порядок ниже, а цеолит Y при этой температуре практически не проявляет каталитической активности. Повышение температуры с 300 до 350°C приводит к возрастанию активности всех катализаторов на порядок. Активность цеолита Beta достигла значения 72 г/(г ч), что привело к невозможности испытать катализатор при более высокой температуре из-за исчерпания реакционного субстрата. Активность цеолита ZSM-5 также достигает значительных величин (21.6 г/(г ч)), цеолит Y при температуре 350°C все также малоактивен; значение его активности составляет всего 0.1 г/(г ч).

Полученные данные свидетельствуют об отсутствии прямой корреляции каталитической активности цеолитов в условиях трехфазного катализа с их кислотностью или площадью поверхности. Так, наибольшую кислотность имеет цеолит ZSM-5, наибольшую удельную поверхность — цеолит Y , а наибольшей активностью в крекинге обладает цеолит Beta. По всей видимости, высокая скорость крекинга для этого цеолита обусловлена высоким объемом мезопор (0.46 см³/г), который более, чем вдвое превышает объем мезопор в цеолите Y и ZSM-5. Наличие развитой мезопористой структуры способствует уменьшению диффузионных ограничений на транспорт молекул сырья и продуктов в порах цеолита, что и приводит к высокой каталитической активности. С уменьшением объема мезопор главную роль в обеспечении каталитической активности, вероятно, начинает играть кислотность: ZSM-5 имеет значительно больше кислотных центров, чем цеолит Y , причем центры в среднем сильнее.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) продуктов крекинга в присутствии катализатора

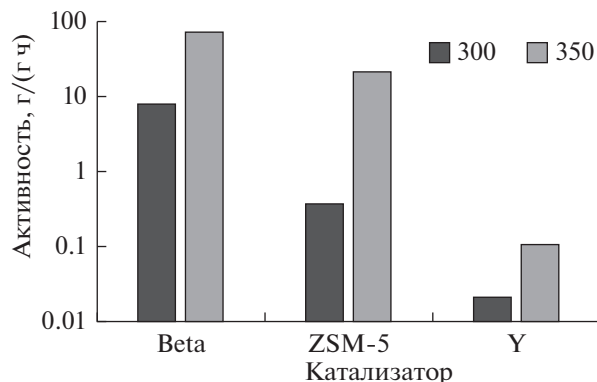


Рис. 5. Активность катализаторов в крекинге при различных температурах.

также существенно меняется (рис. 6). Провал на кривой ММР в области C_6 обусловлен, по всей видимости, неполной конденсацией легких продуктов крекинга в приемниках. Для цеолитов Beta и ZSM-5, проявляющих высокую активность в крекинге, большая часть продуктов состоит из углеводородов C_4 – C_{11} , причем максимум на кривой приходится на C_5 . Доля углеводородов C_{12+} для цеолитов обоих типов невелика и составляет 9–10%. ММР для цеолита Y имеет два выраженных максимума в области C_4 и C_{22} ; очевидно, второй максимум связан с уносом парафина из реактора. Содержание углеводородов C_{12+} близко к таковому для термического крекинга и составляет 55%.

Групповой состав жидкого продукта для всех цеолитов достаточно близок (рис. 7). Продукт крекинга в отсутствие катализаторов на 75% состоит из углеводородов нормального строения — алканов и алкенов, причем двойная связь в алканах расположена у терминального атома углерода. Введение в систему катализатора приводит к увеличению доли изоструктур до 55–80%. Изомеризованные углеводороды представлены, в основном, 2- и 3-метилзамещенными структурами; наибольшее количество изомерных углеводородов наблюдается для цеолита Beta, наибольшее — для цеолита ZSM-5, что связано, вероятно, с особенностями пористой структуры этих катализаторов.

Некоторые показатели состава газа крекинга приведены в табл. 2. В присутствии катализаторов существенно увеличивается доля непредельных углеводородов в газе крекинга. Содержание бутиленов во фракции C_4 при наличии катализатора составляет 86–90% против 54% при термическом крекинге, причем значение практически не зависит от типа катализатора. Этот показатель может рассматриваться как индикатор специфической активности катализатора, связанной с наличием кислотных центров. Также можно отметить нали-

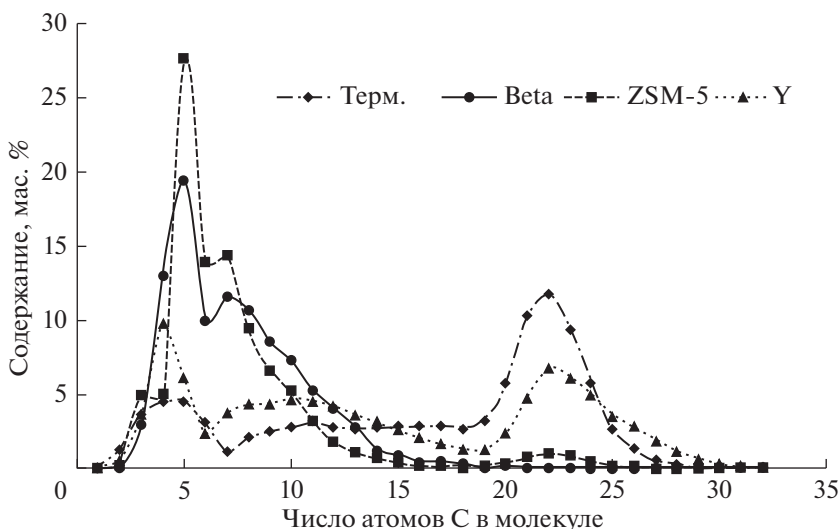


Рис. 6. Молекулярно-массовое распределение для жидкого продукта крекинга (350°C).

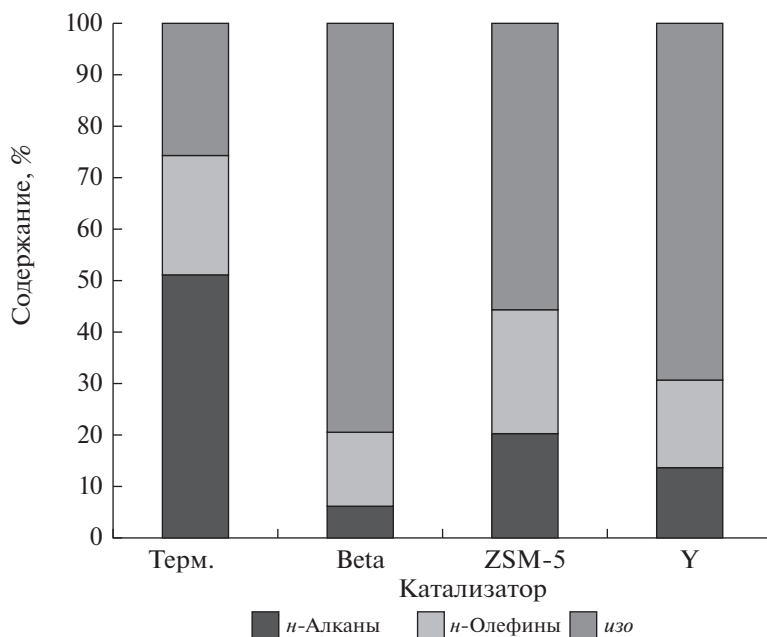


Рис. 7. Групповой состав жидкого продукта крекинга (350°C).

чие своеобразных маркеров каталитической активности для всех исследованных цеолитов: Y более селективен в отношении пропилена, ZSM-5 — этилена, Beta — изомерных C₄-углеводородов, что коррелирует с их пористой структурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнение каталитической активности цеолитов типов Y, Beta, ZSM-5 в крекинге нормальных алканов C₂₀—C₃₅ в условиях катализа в трехфазной системе. Установлено, что наиболь-

шей каталитической активностью обладает цеолит Beta, причем крекинг алканов с заметной скоростью протекает уже при температуре 300°C. В продуктах крекинга преобладают углеводороды C₄—C₁₂, состоящие, в основном, из изомерных углеводородов. Проявление цеолитом Beta высокой активности в крекинге углеводородов при низкой температуре позволяет рекомендовать его для дальнейших исследований с целью создания научных основ крекинга в трехфазной реакционной системе.

Таблица 2. Показатели газа крекинга (350°C)

	терм.	Beta	ZSM-5	Y
C_2^-/C_2	0.18	2.31	8.54	0.56
C_3^-/C_3	0.93	1.52	0.97	5.17
C_4^-/C_4	0.54	0.86	0.90	0.89
изо-C ₄ /н-C ₄	0.21	3.38	0.58	1.62

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-30046).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов А.Л. является главным редактором журнала "Нефтехимия", остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дементьев Константин Игоревич, к.х.н., ORCID-<https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>

Паланкоев Тимур Ахметович, ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-9880-6755>

Абрамова Дарья Сергеевна, ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-8673-0482>

Кузнецов Петр Сергеевич, н.с., ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-3140-3035>

Золотухина Анна Владимировна, к.х.н., постдокторант, ResearcherID – F-9010-2014

Максимов Антон Львович, д.х.н., ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Corma A.* // J. Catal. 2003. V. 216. № 1–2. P. 298.

- Zhao J., Wang G., Qin L., Li H., Chen Y., Liu B.* // Catal. Commun., 2016. vol. 73, P. 98.
- Zhang X., Cheng D., Chen F., Zhan X.* // Chem. Eng. Sci., 2017, vol. 168, P. 352.
- Guo D., Shen B., Qin Y., Sun J., Guo Q., Ren S., Gao X., Pang X., Wang B., Zhao H., Liu H.* // Microporous Mesoporous Mater., 2015, vol. 211, P. 192.
- Qin Z., Shen B., Gao X., Lin F., Wang B., Xu C.* // J. Catal., 2011, vol. 278, no. 2, P. 266.
- Yu Q., Sun H., Sun H., Li L., Zhu X., Ren S., Guo Q., Shen B.* // Microporous Mesoporous Mater. 2019. V. 273. P. 297.
- Kazakov M.O., Nadeina K.A., Danilova I.G., Dik P.P., Klimov O.V., Pereyma V.Yu., Gerasimov E.Yu., Dobryakova I.V., Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Noskov A.S.* // Catal. Today. 2018. V. 305. P. 117.
- Jia L., Sun X., Ye X., Zou C., Gu H., Huang Y., Niu G., Zhao D.* // Microporous Mesoporous Mater. 2013. V. 176. P. 16.
- Zhao Q., Qin B., Zheng J., Du Y., Sun W., Ling F., Zhang X., Li R.* // Chem. Eng. J. 2014. V. 257. P. 262.
- Xian X., Liu G., Zhang X., Wang L., Mi Z.* // Chem. Eng. Sci. 2010. V. 65. № 20. P. 5588.
- Diao Z., Wang L., Zhang X., Liu G.* // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 135. P. 452.
- Zaker A., Gueraa P., Wang Y., Tompsett G.A., Huang X., Bond J.Q., Timko M.T.* // Catal. Today. 2018. V. 317. P. 2.
- Wan L., Bao S., Liu G., Wang L., Zhang X.* // Catal. Today. 2018. V. 317. P. 2.
- Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 1. [Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 1].
- Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 327. [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 5. P. 323].
- Maximov A.L., Sizova I.A., Khadzhiiev S.N.* // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. № 8. P. 1145.
- Колесниченко Н.В., Коннов С.В., Павлов В.С., Яшина О.В., Ежова Н.Н., Хаджиев С.Н.* // Наногетерогенны катализ. 2017. Т.2. № 1. С. 29 [Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 7. P. 576].
- Куликова М.В., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 796 [Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 12. P. 1173].